

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-065623

(43)Date of publication of application : 19.03.1993

---

(51)Int.Cl. C23C 12/02  
C23C 2/26  
C23C 2/40  
C23C 8/40  
C23C 10/20  
C23C 10/26  
C25D 9/10

---

(21)Application number : 03-252919

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 04.09.1991

(72)Inventor : HIRATANI AKIRA

ABE MASAKI

SAGIYAMA MASARU

---

**(54) HOT-DIP GALVANIZED STEEL SHEET EXCELLENT IN PRESS FORMABILITY AND SPOT WEIDABILITY**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a hot-dip galvanized steel sheet excellent in press formability and spot weldability.

**CONSTITUTION:** A surface modified layer where one or more kinds among silicon(Si) oxide grains, aluminum(Al) oxide grains, and titanium(Ti) oxide grains are mixed with the oxide or hydroxide of zinc is formed on the surface of a plating layer of a hot-dip galvanized steel sheet. In the surface modified layer, the coating weight is regulated to (0.02-3)g/m<sup>2</sup> and the ratio between one or more kinds among silicon(Si) oxide grains, aluminum(Al) oxide grains, and titanium(Ti) oxide grains and the oxide or hydroxide of zinc is regulated to 0.05-0.7.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-65623

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	12/02	8116-4K		
	2/26	9270-4K		
	2/40	9270-4K		
	8/40	8116-4K		
	10/20	8116-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-252919

(22)出願日 平成3年(1991)9月4日

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 平谷 晃

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 阿部 雅樹

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 鷺山 勝

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(74)代理人 弁理士 潮谷 奈津夫

(54)【発明の名称】 プレス成形性およびスポット溶接性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板

(57)【要約】

【目的】 プレス成形性およびスポット溶接性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板を提供する。

【構成】 溶融亜鉛系めっき鋼板のめっき層の表面上に、ケイ素(Si)の酸化物粒子、アルミニウム(Al)の酸化物粒子およびチタン(Ti)の酸化物粒子のうちの1種以上と、亜鉛の酸化物または水酸化物とが混合した表面改質層を形成する。前記表面改質層は、その付着量が、0.02から3g/m<sup>2</sup>の範囲であり、ケイ素(Si)の酸化物粒子、アルミニウム(Al)の酸化物粒子およびチタン(Ti)の酸化物粒子のうちの1種以上と、亜鉛の酸化物または水酸化物との比率が、0.05から0.7の範囲である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融亜鉛系めっき鋼板のめっき層の表面上に、ケイ素(Si)の酸化物粒子、アルミニウム(Al)の酸化物粒子およびチタン(Ti)の酸化物粒子のうちの1種以上と、亜鉛の酸化物または水酸化物とが混合した表面改質層が形成されていることを特徴とする、プレス成形性およびスポット溶接性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板。

【請求項2】 前記表面改質層は、その付着量が、0.02から3 g/m<sup>2</sup> の範囲内であり、ケイ素(Si)の酸化物粒子、アルミニウム(Al)の酸化物粒子およびチタン(Ti)の酸化物粒子のうちの1種以上と、亜鉛の酸化物または水酸化物との比率が、0.05から0.7の範囲内である請求項1記載のプレス成形性およびスポット溶接性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、その表面に表面改質層を有する、プレス成形性およびスポット溶接性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】溶融亜鉛系めっき鋼板は、種々の優れた特性を有するために、自動車用鋼板として広く使用されている。溶融亜鉛系めっき鋼板に必要な特性としては、耐食性、塗装適合性等の他に、車体製造工程において要求される、プレス成形性およびスポット溶接性がある。

【0002】溶融亜鉛系めっき鋼板は、冷延鋼板に比べてプレス成形性が劣るという欠点を有している。これは、めっき鋼板とプレス金型との摺動抵抗が、冷延鋼板の場合よりも高いことが原因であり、この摺動抵抗が高いとビードの摺動の厳しい部分で、鋼板が流入しにくくなり、鋼板の破断が起こり易くなる。溶融亜鉛系めっき鋼板のプレス成形性を向上させる方法としては、一般に、高粘度の潤滑油を塗布する方法が広く用いられている。しかしながら、この方法では、脱脂作業が必要となるためにコスト高となること、作業環境が悪くなること等の問題があり、溶融亜鉛系めっき鋼板のプレス成形性の改善の要求は高い。

【0003】一方、溶融亜鉛系めっき鋼板は、スポット溶接時に電極である銅(Cu)と、溶解した亜鉛とが反応し、脆い合金層を生成し易いため、銅(Cu)電極の損耗が激しいために、冷延鋼板に比べて連続打点性が劣るという問題がある。

【0004】これらの問題を解決する方法として、従来から、以下のような技術が知られている。

## ① 特開昭55-110783号公報

亜鉛めっき層または亜鉛合金めっき層の上に、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物被膜を生成させ、溶接性の向上を図る方法(以下、「先行技術1」という)。

② 特開昭53-60332号公報、特開平2-190483号公報  
亜鉛めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布酸化

処理または加熱処理により、ZnOを主体とする酸化膜を生成させることにより、溶接性、または、加工性を向上させる方法(以下、「先行技術2」という)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述した先行技術1には、以下のような問題点がある。即ち、先行技術1では、亜鉛めっき層または亜鉛合金めっき層の表面上に、SiO<sub>2</sub>等の酸化物の被膜を生成させるが、酸化物被膜の厚さが均一でなく、十分な溶接性向上効果が発揮できない。また、めっき層と酸化物層の化学的な結合力が弱いために、塗装後の塗料密着性が劣化する。

【0006】先行技術2には、以下のような問題点がある。即ち、先行技術2は、各種の酸化処理により、めっき表面をZnOを主体とする酸化物を生成させる方法であるが、この方法では、プレス金型とめっき鋼板との摺動抵抗の低減効果は少なく、プレス成形性の改善効果は少ない。

【0007】従って、この発明の目的は、上述の問題点を解決し、プレス成形性およびスポット溶接性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した問題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、以下の知見を得た。即ち、溶融亜鉛系めっき鋼板のめっき層の表面上に、ケイ素(Si)の酸化物粒子、アルミニウム(Al)の酸化物粒子およびチタン(Ti)の酸化物粒子のうちの1種以上と、亜鉛の酸化物または水酸化物とが混合した表面改質層を形成すれば、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)およびチタン(Ti)の酸化物粒子の存在によって、プレス成形時における金型との摺動抵抗が減少してプレス成形性が向上し、また、高融点の表面改質層によって、銅(Cu)電極と亜鉛金属との接触を防ぐために、脆い合金層が生成せず、電極の損耗量が少なくなる。

【0009】この発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、この発明のプレス成形性およびスポット溶接性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板は、溶融亜鉛系めっき鋼板のめっき層の表面上に、ケイ素(Si)の酸化物粒子、アルミニウム(Al)の酸化物粒子およびチタン(Ti)の酸化物粒子のうちの1種以上と、亜鉛の酸化物または水酸化物とが混合した表面改質層が形成されている鋼板であり、前記表面改質層は、その付着量が、0.02から3 g/m<sup>2</sup> の範囲内であり、ケイ素(Si)の酸化物粒子、アルミニウム(Al)の酸化物粒子およびチタン(Ti)の酸化物粒子のうちの1種以上と、亜鉛の酸化物または水酸化物との比率が、0.05から0.7の範囲内であることに特徴を有するものである。

## 【0010】

【作用】この発明の溶融亜鉛系めっき鋼板は、めっき層の表面上に、ケイ素(Si)の酸化物粒子、アルミニウム(Al)の酸化物粒子およびチタン(Ti)の酸化物粒子のうちの

1 種以上と、亜鉛の酸化物または水酸化物とが混合した表面改質層が形成されている鋼板である。この表面改質層中に存在する酸化物粒子が、硬質で且つ高融点であるために、プレス成形時における、めっき表面と金型との摺動抵抗が低下して、鋼板の金型への滑り込み性が向上する。

【0011】また、この表面改質層は、亜鉛に比べて高融点であるために、スポット溶接時に銅(Cu)電極と溶融した亜鉛とが直接接触するのを防ぎ、銅と亜鉛との合金化を抑制するため、電極の損耗が少なく、連続打点性が向上する。

【0012】更に、めっき層の表面上に、ケイ素(Si)の酸化物粒子、アルミニウム(Al)の酸化物粒子およびチタン(Ti)の酸化物粒子のうちの1種以上と、亜鉛の酸化物または水酸化物とが混合した表面改質層を形成させるために、めっき層と表面改質層との化学的な結合力が強く、塗装後の塗料密着性の劣化が起こらない。

【0013】この発明でいう、溶融亜鉛めっき鋼板とは、溶融めっき法により製造された、各種亜鉛めっき鋼板であり、溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミ合金めっき鋼板、片面亜鉛-鉄合金化溶融亜鉛めっき層、他面溶融亜鉛めっき層からなるめっき鋼板等がある。

【0014】表面改質層の付着量は、0.02から3 g/m<sup>2</sup>の範囲内とすべきである。表面改質層の付着量が、0.02 g/m<sup>2</sup>未満では、プレス成形性、スポット溶接性の向上効果が得られない。一方、表面改質層の付着量が、3 g/m<sup>2</sup>を超えると、スポット溶接時の電気抵抗が大きくなり過ぎて、電極自体が発熱し損耗する。

【0015】表面改質層中のケイ素(Si)の酸化物粒子、アルミニウム(Al)の酸化物粒子およびチタン(Ti)の酸化物粒子のうちの1種以上と、亜鉛の酸化物または水酸化物との比率は、0.05から0.7の範囲内とすべきである。この比率が、0.7を超えると、表面改質層とめっき層との化学的な結合力が弱まるために、塗装後の塗膜密着性が劣化する。一方、この比率が、0.05未満では、摺動抵抗が低下せず、プレス成形性が向上しない。

【0016】本発明では、酸化物粒子の粒子径は、特に規定するものではないが、被膜中の分布の均一性を考えると、5nmから1μmの範囲内が望ましい。

【0017】上述の如き、表面改質層は、溶融亜鉛めっき鋼板を、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)およびチタン(Ti)の酸化物粒子を含む酸化剤溶液と接触させるか、また、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)およびチタン(Ti)の酸化物粒子を含む酸化剤溶液中で、陰極電解処理を行うことにより、形成することができる。

【0018】

【実施例】次に、この発明の実施例を比較例と比較しながら説明する。両面溶融亜鉛めっき鋼板または両面合金化溶融亜鉛めっき鋼板を使用して、これらの鋼板のめ

き層の表面上に、下記(1)のA、BまたはCに示す形成方法によって表面改質層を形成し、本発明範囲内の溶融亜鉛系めっき鋼板(以下、「本発明供試体」という)Nos. 1~9を調製した。比較のため、鋼板のめっき層の表面上に、表面改質層を形成しない本発明範囲外の溶融亜鉛系めっき鋼板(以下、「比較用供試体」という)Nos. 1および2、および、本発明範囲外の表面改質層を有する本発明範囲外の溶融亜鉛系めっき鋼板(以下、「比較用供試体」という)Nos. 3および4を調製した。両面溶融亜鉛めっき鋼板または両面合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面のめっき層および表面改質層のめっき付着量、表面改質層の酸化物、および、表面改質層の酸化物粒子と亜鉛の酸化物または水酸化物との比率を表1に示す。表面改質層の付着量の測定方法および酸化物粒子と亜鉛の酸化物または水酸化物との比率の測定方法を、下記(4)、(5)に示す。次いで、調製した供試体の各々に対して、下記(2)、(3)に示す、スポット溶接性試験、摺動抵抗測定試験を行い、溶接性および摩擦抵抗係数を調べ、その結果を表1に併せて示す。

【0019】(1) 表面改質層形成方法

A : 鋼板を、Si、Al、Tiの酸化物のうちの1種を10wt.%含有する酸化剤溶液中に、所定時間浸漬処理することにより行った。

B : 鋼板を、Si、Al、Tiの酸化物のうちの1種を5wt.%含有する酸化剤溶液中で、所定時間陰極電解処理することにより行った。

C : 鋼板を、硝酸イオンを含有する酸化剤溶液中に所定時間浸漬処理することにより行った。

【0020】(2) スポット溶接性試験

スポット溶接における連続打点性試験は、以下の条件により行った。

電極 : 先端径6mm ドーム型

加圧力 : 250Kg

溶接時間 : 12サイクル

溶接電流 : 11.0KA

溶接速度 : 1点/sec

ナゲット径が、 $4\sqrt{t}$  (t:板厚)を下回った打点数を電極寿命とした。

【0021】(3) 摺動抵抗測定試験

図1に示す測定装置に、供試体をセットし、供試体を引き抜く際の、接触子の押し付け荷重(P)と、摺動抵抗力(F)から、摺動抵抗係数(R)を算出した。図1において、1は探触子、2は供試体、3は台車、4はローラーである。

$R = F / P$

接触子 : 直径10mmφ

押し付け荷重 : 400 Kgf

引き抜き速度 : 100 cm/min。

【0022】(4) 表面改質層の付着量の測定方法

供試体を5wt.%よう素-メタノール溶液中に浸漬してめ

つき層を溶解し、抽出残渣の重量を、マイクロ天秤により測定して、付着量を算出した。

【0023】(5) 酸化物粒子と亜鉛の酸化物または水酸化物との比率の測定方法

(4) にて抽出した残渣を、混合融剤（ほう酸ナトリウ

ム：炭酸ナトリウム：炭酸カリウム＝4：3：3）によ\*

\*り溶融し、塩酸により溶融化して、IPC 発光分光分析法により金属元素の定量を行い、酸化物粒子と亜鉛の酸化物または水酸化物との比率を算出した。

【0024】

【表1】

No	めっき	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	表面改質処理				摩擦係数 μ	溶接性 連続打点数
			方法	付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	酸化物	比率		
1	GI	120/120	B	350/330	SiO <sub>2</sub>	0.30	0.101/0.098	3500
2	GI	90/80	A	1200/1050	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	0.102/0.100	4500
3	GA	60/60	A	258/270	SiO <sub>2</sub>	0.08	0.121/0.119	5000点以上
4	GA	60/60	A	350/338	SiO <sub>2</sub>	0.65	0.119/0.115	5000点以上
5	GA	60/60	A	35/46	SiO <sub>2</sub>	0.34	0.116/0.113	5000点以上
6	GA	60/60	A	2680/2800	SiO <sub>2</sub>	0.49	0.105/0.106	5000点以上
7	GA	60/60	A	650/723	※SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.118/0.117	5000点以上
8	GA	60/60	A	130/153	TiO <sub>2</sub>	0.24	0.118/0.119	5000点以上
9	GA	45/45	B	450/424	SiO <sub>2</sub>	0.08	0.120/0.116	5000点以上
1	GI	90/90	-	-	-	-	0.115/0.118	450
2	GA	60/60	-	-	-	-	0.136/0.140	1600
3	GA	60/60	A	15/13	SiO <sub>2</sub>	0.23	0.138/0.135	1800
4	GA	60/60	C	550/523	-	0.00	0.137/0.135	4200

GI：両面溶融亜鉛めっき鋼板  
GA：両面合金化溶融亜鉛めっき鋼板  
※：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>との比率＝1：1

【0025】表1から明らかなように、本発明供試体Nos. 1～9は、いずれも、摩擦係数および溶接性・連続打点数の試験結果が良好で、プレス成形性およびスポット溶接性に優れていることがわかる。

【0026】これに対して、比較用供試体Nos. 1～4は、本発明供試体Nos. 1～9と比較してプレス成形性およびスポット溶接性に劣ることがわかる。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれ

ば、プレス成形性およびスポット溶接性の両方に優れた溶融亜鉛めっき系鋼板が得られる工業上有用な効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

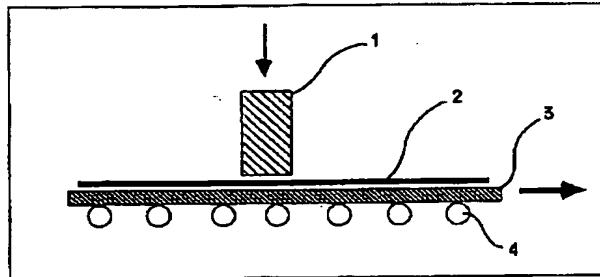
【図1】摺動抵抗測定試験装置を示す断面図

【符号の説明】

- 1 接触子
- 2 供試体
- 3 台車

4 ローラー。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 C 10/26

C 2 5 D 9/10

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

8116-4K

G 7179-4K